

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 28768

(54) Procédé de préparation d'acides peroxycarboxyliques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 07 C 179/10.

(22) Date de dépôt 19 septembre 1975, à 15 h 8 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 15 du 15-4-1977.

(71) Déposant : AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE, résidant
en France.

(72) Invention de : Daniel Lefort, Jean-Yves Nedelec, et Janone Sorba.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Etablissement public dit : Agence Nationale de Valorisation de la Recherche,
13, rue Madeleine-Michelis, 92522 Neuilly-sur-Seine.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'acides peroxy-carboxyliques à partir de chlorures d'acides carboxyliques.

On connaît déjà un certain nombre de procédés de préparation de peracides à partir des chlorures d'acides correspondants. L'un de ces
5 procédés consiste à faire réagir sur un chlorure d'acide un peroxyde alcalin en solution aqueuse (ou de l'eau oxygénée en milieu alcalin), à acidifier le produit de réaction et à séparer le peracide formé du mélange réactionnel.

On a en outre proposé différents perfectionnements à ce procédé dans le but notamment d'éviter l'obtention simultanée de peroxyde organique.
10 C'est ainsi que l'on a utilisé comme milieu réactionnel des mélanges eau-alcool tertiaire (brevet E. U. A. 3 232 979), des mélanges eau-éthanol (Kergomard et Bigou Bull. Soc. Chim. 1956 p. 486 ; J. R. Moyer and N. C. Manley JOC 1964 29 page 2099) et le tétrahydrofurane contenant de l'eau (M. Vilkas Bull. Soc. Chim. 1959 1401).

15 Ces procédés présentent un mode opératoire fort complexe et sont d'une mise en oeuvre très difficile à l'échelle industrielle. De plus ces procédés conduisent à des rendements très variables suivant les peracides et ne peuvent être utilisés pour la préparation de certains peracides.

C'est ainsi que lorsqu'on utilise la méthode de Kergomard et Bigou
20 on obtient une quantité importante d'acide (par suite de l'hydrolyse du chlorure d'acide) lorsqu'on utilise un chlorure d'acide correspondant à un acide plus fort que l'acide benzoïque.

Inversement la méthode décrite par Vilkas n'est utilisable qu'à
25 condition que l'acide correspondant ait une constante de dissociation suffisamment élevée.

De plus, toutes ces méthodes nécessitent une acidification et ne peuvent être utilisées pour la préparation de peracides possédant des fonctions non stables en milieu acide, par exemple des fonctions ester.

La présente invention vise à fournir un procédé de préparation
30 d'acides peroxy-carboxyliques à partir de chlorures d'acide carboxylique qui soit d'une mise en oeuvre plus simple que les procédés connus, qui permette d'obtenir de bons rendements et qui soit générale.

Le procédé selon la présente invention consiste à faire réagir de
l'eau oxygénée concentrée sur un chlorure d'acide carboxylique en solution dans
35 un solvant choisi parmi le tétrahydrofurane, l'oxyde de diéthyle et le dioxanne, à une température de -20 à 30°C, en présence éventuellement de pyridine.

Par "eau oxygénée concentrée" on désigne essentiellement une eau oxygénée ayant une concentration d'au moins 30 % en poids. On utilise avantageusement dans le procédé selon l'invention de l'eau oxygénée à 85 % en poids.

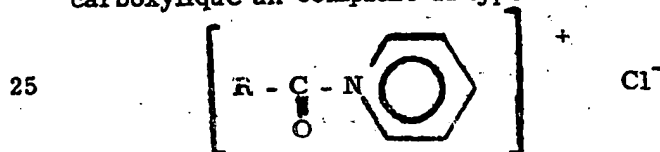
5 Le chlorure d'acide carboxylique peut être tout chlorure d'acide de formule $R - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{Cl}$ dans laquelle R est un radical organique aliphatique ou aromatique et notamment un chlorure d'acide dans lequel R est un radical alcoyle, un radical alcényle, un radical hydrocarboné mono ou polycyclique, un radical aryle ou un radical aralcoyle, ces radicaux pouvant porter des substituants, par exemple des groupes alcoxy ou alcoxy carbonyle.

On utilise avantageusement l'eau oxygénée en excès et de préférence dans un rapport molaire par rapport au chlorure d'acide d'environ 2:1.

Le solvant est utilisé avantageusement en faible quantité et de préférence on utilise la quantité minimum de solvant pour assurer la dissolution.

15 La pyridine est utilisée avantageusement avec certains chlorures d'acides. C'est ainsi que l'on peut utiliser avantageusement 1/2 équivalent molaire de pyridine avec les chlorures d'acides dans lesquels R est un radical alcoyle et 1/8 d'équivalent molaire avec les chlorures d'acide dans lesquels R est un radical tertiaire.

20 Le rôle favorable de la pyridine avec certains chlorures d'acides carboxylique n'est pas totalement élucidé. Il est permis de penser toutefois que la pyridine n'agit pas comme base mais forme avec le chlorure d'acide carboxylique un complexe du type



favorisant la réaction avec l'eau oxygénée.

En utilisant le procédé selon l'invention on obtient directement par une simple extraction dans un solvant tel que l'hexane ou le chlorure de méthylène l'acide peroxy-carboxylique souhaité avec un rendement de 75 à 85 % environ.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.





Dans ces exemples le mode opératoire général suivant a été utilisé:

Un équivalent molaire de chlorure d'acide carboxylique est dissous
35 dans la quantité minimale de tétrahydrofurane (par exemple 500mg de

chlorure d'acide dans 1 ml de tétrahydrofurane. On ajoute le cas échéant de la pyridine. On refroidit la solution par un bain de glace à une température d'environ 5°C. On ajoute alors en agitant 2 équivalents molaire d'eau oxygénée à 85 % et on laisse réagir pendant 10 à 30 mn. On extrait l'acide peroxy-carboxylique à l'hexane et on recristallise dans un solvant hydrocarboné tel que le cyclohexane. On obtient ainsi un acide peroxy-carboxylique pratiquement pur.

On a rassemblé dans le tableau suivant les résultats obtenus.

PERACIDES PREPARES

Ex.	Chlorure d'acide de départ	Quantité de Pyridine (équivalent)	Temps de Réaction	Rendement % en acide peroxy-carboxylique
1	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COCl}$	1/4	30'	50
		1/2	20'	80 - 85
2	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{COCl}$	1/2	10'	80
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COCl}$	0	25'	65
4	 $-(\text{CH}_2)_3-\text{COCl}$	1/2	30'	80
5	 $-(\text{CH}_2)_5-\text{COCl}$	0	30'	70-75
6	 $-(\text{CH}_2)_6-\text{COCl}$	0	30'	75
7	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	0	30'	80
8	 $-\text{COCl}$	0	30'	75
		1/8	30'	80
		1/4	30'	75
		1/2	30'	70
	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{COCl}$	0	30'	71
	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{COCl}$	0	30'	73

Le procédé selon l'invention s'avère être d'une mise en oeuvre particu-

lièrement simple. Il évite en particulier les opérations d'acidification utilisées dans les procédés antérieurs. De plus, la séparation de l'acide peroxycarboxylique peut être effectuée de manière très simple.

Enfin le procédé permet de préparer non seulement des acides peroxy-carboxylique aliphatique mais également des acides peroxycarboxylique comportant des groupes aryles ou diverses fonctions telles que des fonctions ester, dont la préparation était difficile sinon impossible par les méthodes connues.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de préparation d'acidesperoxycarboxyliques à partir de chlorures d'acides carboxyliques caractérisé en ce que l'on fait réagir de l'eau oxygénée concentrée sur un chlorure d'acide carboxylique en solution dans un solvant choisi parmi le tétrahydrofuranne, l'oxyde de diéthyle et le dioxanne, à une température de -20 à 30°C, en présence éventuellement de pyridine.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'eau oxygénée est utilisée en excès.

3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'eau oxygénée est utilisée dans un rapport molaire eau oxygénée : chlorure d'acide carboxy-
lique d'environ 2 : 1.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on utilise la quantité minimale de solvant permettant d'obtenir la mise en solution du chlorure d'acide carboxylique.